

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年12 月31 日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/000571 A1(51) 国際特許分類⁷: B41N 1/12, G03F 7/00, 7/004

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008027

(22) 国際出願日: 2003 年6 月25 日 (25.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-184808 2002 年6 月25 日 (25.06.2002) JP
特願2003-055935 2003 年3 月3 日 (03.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山田 浩 (YAMADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県 富士市 川成島100 旭化成西アパート825 Shizuoka (JP). 横田 昌久 (YOKOTA, Masahisa) [JP/JP]; 〒192-0914 東京都 八王子市 片倉町937-130 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂 1 丁目 3 番 5 号 赤坂アビタシオンビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR ORIGINAL PRINTING PLATE CAPABLE OF BEING CARVED BY LASER

(54) 発明の名称: レーザー彫刻可能な印刷原版用の感光性樹脂組成物

(57) Abstract: A photosensitive resin composition for an original printing plate capable of being carved by a laser beam, which comprises (a) 100 parts by weight of a resin having a number average molecular weight of 5,000 to 300,000 and being solid at 20°C, (b) 5 to 200 parts by weight of an organic compound having a number average molecular weight of less than 5,000 and containing at least one polymerizable unsaturated group in one molecule thereof, (c) 1 to 100 parts by weight of an inorganic porous material characterized by having an average pore diameter of 1 nm to 1,000 nm and a pore volume of 0.1 ml/g to 10 ml/g, and a number average particle diameter of 10 μm or less; an original printing plate capable of being carved by a laser beam which has been manufactured by using the photosensitive resin composition; and a method for manufacturing an original printing plate carved by a laser beam which comprises using the photosensitive resin composition.

(57) 要約: 本発明は、(a) 数平均分子量が 5,000~300,000 であり、20°C において固体状の樹脂 100 重量部と、(b) 数平均分子量が 5,000 未満であり、1 分子に少なくとも 1 つの重合性不飽和基を有する有機化合物 5~200 重量部と、(c) 平均細孔径が 1 nm~1,000 nm であり、細孔容積が 0.1 ml/g~10 ml/g であり、且つ数平均粒子径が 10 μm 以下であることを特徴とする無機多孔質体 1~100 重量部を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物並びに上記感光性樹脂組成物を用いて製造した、レーザー彫刻可能な印刷原版を開示する。更に、上記の感光性樹脂組成物を用いるレーザー彫刻印刷版の製造方法を開示する。

明 細 書

レーザー彫刻可能な印刷原版用の感光性樹脂組成物

技術分野

本発明は、レーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物に関する。更に詳細には、(a) 数平均分子量が5,000～300,000であり、20℃において固体状の樹脂と、(b) 数平均分子量が5,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物と、

(c) 平均細孔径が1nm～1,000nmであり、細孔容積が0.1ml/g～10ml/gであり、且つ数平均粒子径が10μm以下であることを特徴とする無機多孔質体を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物に関する。更に本発明は、上記の感光性樹脂組成物を用いたレーザー彫刻可能な印刷原版に関する。本発明の感光性樹脂組成物を用いて印刷原版を作製すると、直接レーザー彫刻してレリーフ画像を制作した際のカスの発生が抑制されているので、発生したカスの除去が容易となる。また、レーザー彫刻によって得られた印刷版においては、彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さく、耐摩耗性に優れ、印刷時の紙紛等の付着や印刷の欠陥が少ない。更に本発明は、本発明の感光性樹脂組成物を用いるレーザー彫刻印刷版の製造方法に関する。

従来技術

段ボール、紙器、紙袋、軟包装用フィルム (flexible packaging film) などの包装材や壁紙、化粧板などの建築材の製造、並びにラベル印刷などに用いられるフレキソ印刷は、各種の印刷方式の中でその比重を高めている。フレキソ印刷用印刷版の製作には、通常、感光性樹脂が用いられており、液状の樹脂又はシート状に成形された固体樹脂板の上にフォトマスクを置き、光を照射して樹脂の架橋反応を行い、その後、マスクされていた非架橋部分を現像液で洗い落とすという方法が用いられてきた。近年、感光性樹脂表面にブラックレーヤーという薄い光吸収層を設け、レーザー光を照射してブラックレーヤをアブレーション(蒸発)させて感光性樹脂板上に直接マスク画像を形成し、形成したマスク画像の上から光を照射して架橋反応を行い、光の未照射部分である非架橋部分を現像液で洗い落とす、いわゆるフレキソCTP

(Computer to Plate) という技術が開発された。この方法は、印刷版製作の効率が改善されていることから、いろいろな分野で採用が進みつつある。しかしながら、この方法においても現像工程が必要であり、印刷版製作効率の改善は限られたものである。従って、レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成する、現像工程が不要な技術の開発が求められている。

レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成する現像不要な方法として、直接レーザーで印刷原版を彫刻する方法が挙げられる。既に凸版印刷版やスタンプの作成に使用されており、印刷原版の材料も種々のものが知られている。

例えば、米国特許第 3 5 4 9 7 3 3 号公報では、ポリオキシメチレンまたはポリクロラルを印刷原版として用いることが開示されている。また日本国特表平 1 0 - 5 1 2 8 2 3 号公報（ドイツ国特許 A 1 9 6 2 5 7 4 9 号に対応）には、シリコーンポリマーもしくはシリコーンフッ素ポリマーを印刷原版に用いることが記載されており、この公報の実施例では、アモルファスシリカ等の充填剤を上記ポリマーに配合している。しかし、これらの公報に記載の発明では感光性樹脂は用いられておらず、また、日本国特表平 1 0 - 5 1 2 8 2 3 号公報でアモルファスシリカをポリマーに添加する目的は、機械的物性の強化と高価なエラストマー量を減らすことである。更に、アモルファスシリカの性状については特に記載はない。

日本国特開 2 0 0 1 - 1 2 1 8 3 3 号公報（欧州特許公開 1 0 8 0 8 8 3 号公報に対応）には、シリコーンゴムにレーザー光線の吸収体としてカーボンプラックを混合したものを印刷原版に用いるという記載がある。しかし、この公報の発明も、感光性樹脂を用いたものではない。

日本国特開 2 0 0 1 - 3 2 8 3 6 5 号公報には、グラフト

共重合体を使用することを特徴とする印刷原版用の材料が開示されており、グラフト共重合体の機械的物性を強化するために、可視光の波長よりも小さな粒子径の無孔質シリカを共重合体に混合してもよいと記載されている。この公報では、レーザー彫刻によって発生する液状カスの除去に関する記載はない。

日本国特開 2 0 0 2 - 3 6 6 5 号公報では、エチレンを主成分とするエラストマー材料が使用されており、樹脂の補強硬化を目的としてシリカを混合してもよいと記載されている。この公報の実施例では、樹脂 1 0 0 重量部に対して無定形シリカ 5 0 重量部を混合しており、シリカ混合物率が極めて高い。また、シリカ以外の白色系補強剤である炭酸カルシウムを更に 5 0 重量部添加しているので、補強剤の全添加量は 1 0 0 重量部に及ぶ。従って、シリカの使用は、従来のゴムの補強を目的とした技術を越えるものではない。更に、感光性樹脂を用いるものではなく、熱で樹脂を硬化させているため、硬化速度が遅く、そのためシートの作製精度が劣る。

他方、日本国特許第 2 8 4 6 9 5 4 号公報（米国特許第 5 7 9 8 2 0 2 号に対応）及び日本国特許第 2 8 4 6 9 5 5 号公報（米国特許第 5 8 0 4 3 5 3 号に対応）には S B S（ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン）、S I S（ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレン）、S E B S（ポリスチレンーポリエチレン／ポリブタジエンーポリスチ

レン)等の熱可塑性エラストマーを機械的、光化学的、熱化学的に強化した材料を用いることが開示されている。熱可塑性エラストマーからなる印刷原版に赤外線領域の発振波長を有するレーザーを用いて彫刻を実施すると、レーザービーム径の寸法を大きく逸脱した部分の樹脂までが熱によって熔融するため、高解像度の彫刻パターンを形成することができない。そのため、熱可塑性エラストマー層に充填剤を添加することにより機械的物性を強化することが必須とされている。上記した特許では、熱可塑性エラストマー層の機械的物性の強化とレーザー光の吸収性向上を目的として、機械的物性を強化する効果の極めて高いカーボンブラックを混合している。しかしながら、カーボンブラックが混合されているために、光を用いてエラストマーの光化学的強化を試みる場合には、光線透過性が犠牲になる。従って、これらの材料をレーザー彫刻すると除去が難しいカス(液状の粘稠物を含む)が大量に発生し、その処理に多大な時間を要するばかりでなく、レーザー光の照射により融解した部分とレリーフパターンとして残る部分との境界が不明瞭となったり、レリーフパターンとして残る部分の端が盛り上がった状態となったり、熔融したものがレリーフパターンの表面あるいは境界部に付着したり、網点の形状が崩れるなどの問題が発生する。

また、レーザー彫刻の際に樹脂の分解生成物であると推定される液状のカスが多量に発生すると、レーザー装置の光学

系を汚すばかりでなく、レンズ、ミラー等の光学部品の表面に付着した液状樹脂が焼きつきを発生し、装置上のトラブルの大きな要因となる。

上記の日本国特許第 2 8 4 6 9 5 4 号公報及び日本国特許第 2 8 4 6 9 5 5 号公報は、カーボンブラック等の補強材の存在が完全な光硬化を阻害し、彫り込みが不十分であったり、粘着性のカスが生じるといった問題を有していた。これらの問題を解決するために、日本国特開 2 0 0 2 - 2 4 4 2 8 9 号公報においては、退色性のある化合物を光重合開始剤として用い、更に赤外線吸収性のあるケイ素－酸素などの官能性基を含む添加剤を加えた熱可塑性エラストマーを用いることで、彫刻感度（単位時間あたりどの程度の深さまで彫れたかを示す指標）の向上した感光性印刷原版を製造することを目的としている。退色性のある光重合開始剤（トリフェニルホスフィンオキサド等）は光を吸収して分解する際にラジカル種を発生し、それと同時に光吸収特性も低くなる。従って、退色性のある光重合開始剤を含む感光性樹脂を用いた印刷原版においては、感光性樹脂層内部への光線透過性を向上させ、印刷原版内部の硬化を充分に行うことによって、液状カスの発生を少なくしている。上記公報の実施例においては、添加剤として珪酸ジルコニウム（ $ZrSiO_4$ ）や無定形シリカを用いているが、このような多孔質体の性状に関する記載は一切ない。彫刻感度と彫刻カスの清掃可能性（レーザー彫刻

時に発生したカスの除去性)の優れた感光性樹脂組成物の例としては、退色性のある光重合開始剤と珪酸ジルコニウムの組み合わせを含有するものが最も好ましい例として記載されており、珪酸ジルコニウムに代えて無定形シリカを用いた実施例では、レーザー彫刻によって発生したカスはやや粘着性であり、掃除の容易さはほどほどであったことが記載されている。また、一般的に感光性樹脂組成物の光重合開始剤として使用されている2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンと珪酸ジルコニウムとの組み合わせは比較例として記載されている。

上記特許文献は使用した珪酸ジルコニウムの種類、性状についての詳細な記載は一切ない。珪酸ジルコニウムは高融点の結晶性無機化合物であり、熔融法、湿式法やゾルーゲル法で珪酸ジルコニウム($ZrSiO_4$:理論化学組成は、 ZrO_2 が64.0%、 SiO_2 が34.0%)の組成を維持したアモルファス(非晶質)状態の多孔質微粒子を作製することは極めて難しい。そのため、珪酸ジルコニウム微粒子は、結晶塊を粉砕する方法によって得られるものであり、その製造方法から多孔質性を有しないと推定される。日本国、共立出版株式会社出版の「化学大辞典」においても、ジルコニウムの珪酸塩鉱物である珪酸ジルコニウムは、ジルコンとして天然に存在する鉱物の主成分であり、多くの場合は短い角柱状晶であり、酸化ジルコニウムとは化学的、物性的に大きく

異なると記載されている。ここでいう鉱物とは、地殻を構成している均質な無機物質を意味し、原子やイオンが規則正しく配列している結晶構造を形成するという記載がある。また、日本国、化学工業日報社出版の「13901の化学商品」においても、一般市場ではジルコンサンドを粉碎したものを珪酸ジルコニウムと呼ぶと記載されている。本発明者らが入手することのできた市販の珪酸ジルコニウム（日本国、和光純薬工業社製、商品番号：261-00515（2002年度版カタログ））は、走査型電子顕微鏡で観察した結果、無定形であり、窒素吸着法で測定した細孔容積は0.026 ml/gと極めて小さく、多孔質体ではなかった。同様に別の市販の珪酸ジルコニウム（米国、Aldrich社製、商品番号：38328-7）も分析し、無定形の無孔質体であることを確認した。

更に、前記の日本国特開2002-244289号公報では、彫刻カスの清掃可能性と添加する粒子の性状との関係については全く言及していない。また、添加する粒子の好ましい形状についても全く記載されていない。従って、この特許文献は、感光性樹脂層内部への光線透過性を向上させ、印刷原版内部の硬化を充分に行うことによって液状カスの発生を少なくするという技術思想に基づくものであり、ここで達成されている彫刻カスの清掃可能性についての効果は、無機多孔質体による液状カスの除去とは全く異なるものであると考

えられる。

発明の概要

以上のような状況に鑑み、本発明者らは、レーザー光照射により樹脂を除去して印刷版を形成するための印刷原版に適した感光性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を行った。その結果、驚くべきことに、レーザー光照射により分解し易い感光性樹脂と、分解し易い樹脂を用いるが故に多量に発生する粘稠性の液状カスを吸収除去するための無機多孔質体とを包含する樹脂組成物を用いると、レーザー彫刻の際に発生するカスが少なく、レーザー彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さく、耐摩耗性に優れ、印刷時の紙紛等の付着や印刷の欠陥が少ない印刷原版の作製が可能であることを見出した。更に本発明者らは、硬化物の硬度を極めて高く設定することのできる20℃で固体状の樹脂を包含する樹脂組成物と共に用いた際に、印刷時の耐摩耗性の低下や印刷欠陥を生じることのない特定の無機多孔質体を見出した。本発明はこのような新たな知見に基づいて完成されたものである。

従って、本発明の主たる目的は、彫刻カスが多量に発生する凸版印刷版形成に特に有効な感光性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の感光性樹脂組成物を用いたレーザー彫刻可能な印刷原版を提供することにある。

本発明の更なる目的は、上記の感光性樹脂組成物を用いるレーザー彫刻印刷版の製造方法を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

発明の詳細な説明

本発明の1つの態様によれば、(a) 数平均分子量が5,000～300,000であり、20℃において固体状の樹脂100重量部と、

(b) 数平均分子量が5,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物5～200重量部と、

(c) 平均細孔径が1nm～1,000nmであり、細孔容積が0.1ml/g～10ml/gであり、且つ数平均粒子径が10μm以下であることを特徴とする無機多孔質体1～100重量部

を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物が提供される。

次に本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. (a) 数平均分子量が5,000～300,000であり、20℃において固体状の樹脂100重量部と、

(b) 数平均分子量が5,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物5～200重量部と、

(c) 平均細孔径が1nm～1,000nmであり、細孔容積が0.1ml/g～10ml/gであり、且つ数平均粒子径が10μm以下であることを特徴とする無機多孔質体1～100重量部

を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

2. 無機多孔質体(c)の比表面積が10m²/g～1,500m²/gであり、且つ吸油量が10ml/100g～2,000ml/100gであることを特徴とする、前項1に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

3. 樹脂(a)の少なくとも30wt%が、軟化温度が50℃以下の熱可塑性樹脂及び溶剤可溶性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする、前項1又は2に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

4. 有機化合物(b)の少なくとも20wt%が脂環式官能

基及び芳香族官能基からなる群より選ばれる少なくとも1種類の官能基を有する化合物であることを特徴とする、前項1～3のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

5. 無機多孔質体(c)が球状粒子又は正多面体状粒子であることを特徴とする、前項1～4のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

6. 無機多孔質体(c)の少なくとも70%が球状粒子であり、該球状粒子の真球度は0.5～1であることを特徴とする、前項5に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

7. 無機多孔質体(c)が正多面体状粒子であり、該正多面体状粒子が入る最小球の径 D_3 と該正多面体状粒子内に入る最大球の径 D_4 との比である D_3/D_4 値が1～3であることを特徴とする、前項5に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

8. 凸版印刷原版用であることを特徴とする、前項1～7のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

9. 前項 1 ～ 8 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、そして

成形した感光性樹脂組成物を光または電子線の照射により架橋硬化せしめることを包含する方法によって得られるレーザー彫刻可能な印刷原版。

10. 印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも 1 層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻可能な多層印刷原版であって、該印刷原版層は前項 9 に記載の印刷原版からなり、該エラストマー層のショア A 硬度は 20 ～ 70 であるレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

11. 該エラストマー層が、20℃で液状の樹脂を光で硬化して形成されることを特徴とする、前項 10 に記載のレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

12. (i) 支持体上に前項 1 ～ 8 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形してなる感光性樹脂組成物層を形成し、

(ii) 該感光性樹脂組成物層を光または電子線の照射により架橋硬化せしめ、感光性樹脂硬化物層とし、そして

(iii) レーザー光の照射によって該感光性樹脂硬化物層の一部を溶融し、該感光性樹脂硬化物層の溶融した部分を除去して凹パターンを形成することを包含する、レーザー彫刻印刷版の製造方法。

13. 該感光性樹脂硬化物層の一部を加熱しながらレーザー光を照射することを特徴とする、前項12に記載の製造方法。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の感光性樹脂組成物は、(a) 数平均分子量が5,000～300,000であり、20℃において固体状の樹脂100重量部と、(b) 数平均分子量が5,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物5～200重量部と、(c) 平均細孔径が1nm～1,000nmであり、細孔容積が0.1ml/g～10ml/g以下であり、且つ数平均粒子径が10μm以下であることを特徴とする無機多孔質体1～100重量部を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物である。本発明において「レーザー彫刻可能な印刷原版」とは、樹脂硬化体であって、印刷版の基本材料となる、レーザー彫刻を施す前の硬化体である。

本発明に用いる樹脂(a)は20℃で固体状の樹脂である。本発明の感光性樹脂組成物においては、樹脂(a)として固

体状樹脂を用いるので、光硬化させて得られる硬化物の硬度を極めて高く設定できる。従って、エンボス加工用途などの高い硬度が必要な用途に特に適している。

樹脂（a）の数平均分子量は5,000～30万であり、好ましくは7,000～20万、更に好ましくは1万～10万である。数平均分子量が5,000未満では、硬化物の機械的強度が不十分となり、数平均分子量が30万を越えると、レーザー光の照射によって熔融あるいは分解した樹脂を十分に除去することが難しくなり、特にパターンのエッジ部に融着した彫刻カスが除去し難くなる。尚、樹脂（a）の数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフ）法を用いて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて求めた。

樹脂（a）は上記の条件を満たす樹脂である限りエラストマー性樹脂も非エラストマー性樹脂も使用可能であり、熱可塑性樹脂や、ポリイミド樹脂のような熱可塑性がないかあるいは極めて低い（即ち、熔融温度が極めて高い）化合物を用いることができる。

本発明の技術的特徴は、レーザー光線の照射により液状化したカスを、無機多孔質体を用いて吸収除去することにある。従って、本発明に用いる樹脂（a）としては、レーザー光線の照射によって液状化し易い樹脂や分解し易い樹脂が好ましい。レーザー光線の照射によって液状化し易い樹脂としては、軟化温度の低い熱可塑性樹脂、例えばSBS（ポリスチレン

ーポリブタジエンーポリスチレン)、S I S (ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレン)、S B R (スチレンーポリブタジエン ラバー)等の熱可塑性エラストマーや、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン等々の樹脂が挙げられる。レーザー光線の照射によって分解し易い樹脂としては、分子鎖中に分解し易いモノマー単位としてスチレン、 α -メチルスチレン、アクリルエステル類、メタクリルエステル類、エステル化合物類、エーテル化合物類、ニトロ化合物類、脂肪族環状化合物類等が含まれている樹脂が好ましい。特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等のポリエーテル類、脂肪族ポリカーボネート類、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ニトロセルロース、ポリオキシエチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロヘキサジエン水添物、あるいは分岐構造の多いデンドリマー等の樹脂は、分解し易いものの代表例である。樹脂の分解し易さを測る指標として、空気下において熱重量分析法を用いて測定した重量減少率が挙げられる。本発明で用いる樹脂(a)の重量減少率は、500℃において50wt%以上であることが好ましい。50wt%以上であれば、レーザー光線の照射により樹脂を十分に分解させることができる。

本発明で樹脂(a)として用いる熱可塑性エラストマーに特に限定はないが、スチレン系熱可塑性エラストマーである

SBS（ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン）、
SIS（ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレン）、
SEBS（ポリスチレンーポリエチレン／ポリブチレンーポリ
スチレン）等、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレ
タン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラスト
マー、アミド系熱可塑性エラストマー、シリコーン系熱可塑
性エラストマー等を挙げることができる。より熱分解性を向
上させるために、分子骨格中に分解性の高いカルバモイル基、
カーボネート基等の易分解性官能基を主鎖に導入したポリマ
ーを用いることもできる。熱可塑性エラストマーは加熱する
ことにより流動化するため、本発明の無機多孔質体（c）と
混合することが可能となる。熱可塑性エラストマーとは、加
熱することにより流動し通常の熱可塑性プラスチック同様成
形加工ができ、常温ではゴム弾性を示す材料である。分子構
造としては、ポリエーテルあるいはゴム分子のようなソフト
セグメントと、常温付近では加硫ゴムと同じく塑性変形を防
止するハードセグメントからなり、ハードセグメントとして
は凍結相、結晶相、水素結合、イオン架橋など種々のタイプ
が存在する。

熱可塑性エラストマーの種類は印刷版の用途によって選択
することができる。例えば、耐溶剤性が要求される分野では、
ウレタン系、エステル系、アミド系、フッ素系熱可塑性エラ
ストマーが好ましく、耐熱性が要求される分野では、ウレタ

ン系、オレフィン系、エステル系、フッ素系熱可塑性エラストマーが好ましい。また、熱可塑性エラストマーの種類を変えることで、硬化した感光性樹脂組成物の硬度を大きく変えることができる。通常の印刷版としての用途では、ショア A 硬度が 20 ～ 75 の領域にある樹脂 (a) が好ましく、紙、フィルム、建築材料などの表面凹凸パターンを形成するエンボス加工の用途では、比較的硬い材料が必要であり、ショア D 硬度が 30 ～ 80 の領域にある樹脂 (a) が好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂において非エラストマー性のものとして、特に限定するものではないが、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

本発明で用いる樹脂 (a) の少なくとも 30 wt %、好ましくは少なくとも 50 wt %、更に好ましくは少なくとも 70 wt % が、軟化温度が 500℃ 以下の熱可塑性樹脂及び溶剤可溶性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂であることが好ましい。本発明においては、熱可塑性樹脂及び溶剤可溶性樹脂のいずれか一方または両方を混合して用いることもできる。なお、軟化温度が 500℃ 以下の熱可塑性樹脂及び／または溶剤可溶性樹脂が樹脂 (a) に占める割合

の上限は100%である。

熱可塑性樹脂の軟化温度は好ましくは50℃～500℃、より好ましくは80℃～350℃、更に好ましくは100℃～250℃である。軟化温度が50℃以上であれば常温で固体として取り扱うことができるので、シート状あるいは円筒状に加工した感光性樹脂組成物を変形させずに取り扱うことができる。また軟化温度が500℃以下であれば、感光性樹脂組成物をシート状あるいは円筒状に加工する際に極めて高温で成形する必要がないため、組成物に含まれる他の化合物を変質、分解させずに済む。本発明に用いる樹脂(a)の軟化温度は動的粘弾性測定装置を用いて測定した値であり、室温から温度を上昇していった場合に、粘性率が大きく変化する(粘性率曲線の傾きが変化する)最初の温度と定義する。

軟化温度が500℃以下の熱可塑性樹脂は、エラストマーでも非エラストマーでもよく、樹脂(a)として上述したものを用いることができる。

樹脂(a)に軟化温度が500℃以下の熱可塑性樹脂が含まれると、硬化した樹脂組成物にレーザー光線を照射した際に樹脂組成物が十分に流動化するため、無機多孔質体(c)に効率よく吸収される。本発明の感光性樹脂組成物は押し出し成形や塗布法によって成形することができるが、樹脂

(a)として用いる熱可塑性樹脂の軟化温度が350℃を超える場合には、通常の条件下で押し出し成形を行うことが難

しくなり、高温で成形しなければならない。しかし、高温によって樹脂組成物に含まれる他の有機物の変性、分解することが懸念されるので、軟化温度が350℃を超える熱可塑性樹脂は溶剤に可溶であることが好ましい。軟化温度の高い熱可塑性樹脂も溶剤可溶性を有する場合には、溶剤に溶かした状態で塗布法などで成形することができる。

本発明の樹脂(a)として用いる溶剤可溶性樹脂は、20℃において溶剤100重量部に対し、樹脂10～1,000重量部が溶解する樹脂である。本発明で用いる溶剤可溶性樹脂は上記の溶解度に関する条件を満足する限り特に限定はなく、ポリイミド樹脂のように軟化温度が500℃を超えるが、溶剤に溶けるものも全て含まれる。溶剤可溶性樹脂の具体例としては、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、ノボラック樹脂、アルキッド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。溶剤可溶性樹脂は溶剤に溶解することによって液状化できるので、成形性が良好である。

溶剤可溶性樹脂と共に使用する溶剤は上記の溶解度に関する条件を満足する限り特に限定はないが、沸点が50℃～200℃のものが好ましく、より好ましくは60℃～150℃である。沸点の異なる溶剤を組み合わせ用いることもできる。溶剤の具体例としては、メチルエチルケトン等のケトン

類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、クロロホルム等のハロゲン化アルキル類、*n*-メチルピロリドン、ピリジン等の複素芳香族類、酢酸エチル等のエステル類、オクタン、ノナン等の長鎖炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族類、エタノール、ブタノール等のアルコール類を挙げることができる。「溶剤ハンドブック」（日本国、講談社サイエンティフィク社）に一般的な溶剤がまとめられており、この記載から溶剤を選択することができる。溶剤と樹脂の組み合わせは無限にあるが、「溶剤ハンドブック」に記載されている溶解パラメータ（solubility parameter）を指標とし、溶解パラメータの近い樹脂と溶剤を組み合わせることが好ましい。

溶剤可溶性樹脂は溶剤を用いた樹脂溶液として使用する。溶剤の使用量に特に限定はないが、樹脂溶液における樹脂の濃度は10wt%～80wt%が好ましく、20wt%～60wt%がより好ましい。溶剤の量が多いと感光性樹脂組成物を成形した後に行う溶剤除去工程で気泡が発生したり、印刷原版内部の溶剤除去が難しくなるといった問題が発生する。また、溶剤の量が少ないと、樹脂溶液の粘度が高くなったり、また樹脂が均一に溶解しないといった問題が発生する。

本発明において樹脂（a）として用いる樹脂は数平均分子量が比較的大きいので、分子内に重合性不飽和基を有する必要はないが、分子鎖の末端あるいは側鎖に反応性の高い重合性不飽和基を有していても構わない。本発明において「重合

性不飽和基」とは、ラジカルまたは付加重合反応に関与する重合性不飽和基であり、有機化合物（b）と関連して後述するものが挙げられる。樹脂（a）の分子中に存在する重合性不飽和基には、高分子主鎖の末端、高分子側鎖の末端や高分子主鎖中や側鎖中に直接付いているものが含まれる。反応性の高い重合性不飽和基を有する樹脂（a）を用いた場合、極めて機械的強度の高い印刷原版を作製することができる。しかしながら、反応性の高い重合性不飽和基の存在量が1分子あたり平均で2を越えて大きい場合、光を照射して硬化させたものの収縮が大きくなるので、好ましい存在量としては1分子あたり平均2以下である。特にポリウレタン系、ポリエステル系熱可塑性エラストマーでは、比較的簡単に分子内に反応性の高い重合性不飽和基を導入することが可能である。ここで言う分子内とは高分子主鎖の末端、高分子側鎖の末端や高分子主鎖中や側鎖中に直接、重合性不飽和基が付いている場合なども含まれる。例えば、重合性の不飽和基を重合体の分子末端に直接導入する方法が挙げられる。別法としては、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、ケトン基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基などの反応性基を複数有する、分子量が数千程度の上記のような重合体と、重合体の反応性基と結合しうる基を複数有する結合剤（例えば、反応性基が水酸基やアミノ基の場合には、ポリイ

ソシアネートなど)とを反応させて、分子量の調節及び重合体末端の結合性基への変換を行った後、この末端結合性基と反応する基と共に重合性不飽和基を有する有機化合物を重合体と反応させて、末端に重合性不飽和基を導入する方法などが挙げられる。

本発明の感光性樹脂組成物に用いる有機化合物 (b) は、数平均分子量が 5,000 未満であり、1 分子に少なくとも 1 つの重合性不飽和基を有する有機化合物である。有機化合物 (b) と樹脂 (a) との混合の容易さを考慮すると、有機化合物 (b) の数平均分子量は 5,000 未満でなければならない。感光性樹脂の設計においては、分子量の比較的大きい化合物と分子量の比較的小さい化合物を組み合わせることは、硬化後に優れた機械的物性を示す組成物を製造するのに効果的である。低分子化合物のみで感光性樹脂組成物を設計すると、硬化物の収縮が大きくなり、硬化に時間がかかるなどの問題が発生する。また、高分子化合物のみで感光性樹脂組成物を設計すると、硬化が進まず、優れた物性を示す硬化物を得ることができない。従って、本発明においては、分子量の大きな樹脂 (a) と分子量の小さな有機化合物 (b) とを組み合わせ用いる。

有機化合物 (b) の数平均分子量は下記のようにして求めた。まず、GPC 法を用いて測定した重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比、即ち、多分散度 M_w / M_n 、が 1.

1 以上の場合には、GPC 法で求められる M_n を数平均分子量とした。多分散度が 1.0 以上で 1.1 未満の単一ピークの場合には、分子量分布が極めて狭いため、GPC-M S 法（ゲル浸透クロマトグラフ法で分離した各成分について、質量分析を行う方法）を用いて求めた値を数平均分子量とした。多分散度が 1.1 未満のピークが複数本存在する混合物の場合には、GPC 法で求まる各ピークの面積比で重み付けをして、混合物の数平均分子量を有機化合物（b）の数平均分子量とした。

有機化合物（b）の有する「重合性不飽和基」とは、ラジカルまたは付加重合反応に関与する重合性不飽和基である。ラジカル重合反応に関与する重合性不飽和基の好ましい例としては、ビニル基、アセチレン基、アクリル基、メタクリル基、アリル基などが挙げられる。付加重合反応に関与する重合性不飽和基の好ましい例としては、シンナモイル基、チオール基、アジド基、開環付加反応するエポキシ基、オキシタン基、環状エステル基、ジオキシラン基、スピロオルトカーボネート基、スピロオルトエステル基、ビスクロオルトエステル基、シクロシロキサン基、環状イミノエーテル基等が挙げられる。有機化合物（b）の有する重合性不飽和基の数は、1 分子あたり 1 以上である限り特に限定はなく、その上限を限定することはできないが、10 程度であると考えられる。有機化合物（b）の有する重合性不飽和基の数は、 $^1\text{H-N}$

MRで求めた値である。

有機化合物（b）の具体例としては例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類；アセチレン類；（メタ）アクリル酸及びその誘導体；ハロオレフィン類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミド及びその誘導体；アリルアルコール、アリルイソシアネート等のアリル化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその誘導体；酢酸ビニル類；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカルバゾール等が挙げられる。種類の豊富さ、価格、レーザー光照射時の分解性等の観点から（メタ）アクリル酸及びその誘導体が好ましい。感光性樹脂組成物の用途に応じて、1種又は2種以上の有機化合物（b）を用いることができる。

前記化合物の誘導体の例としては、シクロアルキル-、ビスシクロアルキル-、シクロアルケン-、ビスシクロアルケン-などの脂環式の骨格を有する化合物；ベンジルー、フェニルー、フェノキシ-、フルオレン-などの芳香族の骨格を有する化合物；アルキル-、ハロゲン化アルキル-、アルコキシアルキル-、ヒドロキシアルキル-、アミノアルキル-、テトラヒドロフルフリル-、アリル-、グリシジル-、アルキレングリコール-、ポリオキシアルキレングリコール-、（アルキル／アリルオキシ）ポリアルキレングリコール-やトリメチロールプロパン等の多価アルコールのエステルなど

が挙げられる。また、窒素、硫黄等をヘテロ原子として含有した複素芳香族化合物であっても構わない。例えば、印刷版用の感光性樹脂組成物においては、印刷インキの溶剤であるアルコールやエステル等の有機溶剤による膨潤を押さえるために、有機化合物（b）が長鎖脂肪族、脂環式または芳香族の骨格を有する化合物を含むことが好ましい。

また、特に堅さを必要とする用途においては、開環付加反応するエポキシ基を有する化合物を有機化合物（b）として用いることが好ましい。開環付加反応するエポキシ基を有する化合物としては、種々のジオールやトリオールなどのポリオールにエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物、分子中のエチレン結合に過酸を反応させて得られるエポキシ化合物などを挙げることができる。具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサングジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水添化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドが付加した化合物のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ（プロピレングリコールアジペート）ジオールジグリシジルエーテル、ポリ（エチレングリコールアジペート）ジオールジグリシジルエーテル、ポリ（カプロラクトン）ジオールジグリシジルエーテル、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、1-メチル-3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-1'-メチル-3'，4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、アジピン酸ビス[1-メチル-3，4-エポキシシクロヘキシル]エステル、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ポリブタジエンやポリイソプレン等のポリジエンに過酢酸を反応させて得られるポリエポキシ化合物、エポキシ化大豆油等を挙げることができる。

本発明においては、有機化合物（b）の少なくとも 20 wt %、より好ましくは 50～100 wt %、が脂環式官能基及び芳香族官能基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する化合物であることが好ましい。脂環式官能基及び／又は芳香族官能基を有する有機化合物（b）を用いることで、感光性樹脂組成物の機械的強度及び耐溶剤性を向上させることができる。有機化合物（b）の有する脂環式官能

基としては、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、シクロアルケン骨格及びビシクロアルケンなどが挙げられ、脂環式官能基を有する有機化合物（b）としては、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。有機化合物（b）の有する芳香族官能基としては、ベンジル基、フェニル基、フェノキシ基、フルオレン基などが挙げられ、芳香族官能基を有する有機化合物（b）としては、ベンジルメタクリレートやフェノキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。芳香族官能基を有する有機化合物（b）は、窒素、硫黄等をヘテロ原子として含有する芳香族化合物であっても構わない。

更に印刷版の反撥弾性を高めるためには、印刷版用感光性樹脂に関する公知の技術知見（例えば、日本国特開平7-239548号に記載されているメタクリルモノマーなど）を利用して有機化合物（b）を適宜選択することができる。

本発明の感光性樹脂組成物は、平均細孔径が1nm～1,000nmであり、細孔容積が0.1ml/g～10ml/gであり、且つ数平均粒子径が10μm以下であることを特徴とする無機多孔質体（c）を包含する。無機多孔質体とは、粒子中に微小細孔を有する、あるいは微小な空隙を有する無機粒子である。本発明の感光性樹脂組成物を光硬化させた硬化物は、レーザー照射によって分解し、低分子のモノマーやオリゴマー類からなる粘稠性の液状カスを大量に発生する。そこで本発明においては、この液状カスを吸収除去するため

に多孔質の無機吸収剤を用いている。更に無機孔質体（c）の存在によって、版面のタックも防止している。無機多孔質体による液状カスの除去は、これまでの技術思想に全くない新しい概念である。液状カスを速やかに除去することのできる本発明の感光性樹脂組成物は、彫刻カスが多量に発生する凸版印刷版の形成に特に有効である。

本発明においては、無機多孔質体（c）として無機系微粒子を用いる。これはレーザー光照射により熔融あるいは変形せずに、多孔質性を保持させるためである。従って、無機多孔質体（c）の材質については、レーザー照射されても熔融しないこと以外に特に限定はない。しかし、紫外線あるいは可視光線を用いて光硬化させる感光性樹脂組成物の場合、無機多孔質体（c）が黒色の微粒子であると、感光性樹脂組成物内部への光線透過性が著しく低下し、硬化物の物性低下をもたらす。従って、カーボンブラック、活性炭、グラファイト等の黒色微粒子は、本発明の無機多孔質体（c）としては適当でない。

粘稠性の液状カスの除去を効果的に行なうためには、無機多孔質体（c）の数平均粒子径、比表面積、平均細孔径、細孔容積、灼熱減量、吸油量等の物性が極めて重要な要素となる。感光性樹脂の添加剤として用いられている微粒子の中には、無孔質微粒子や細孔径が小さくて液状カスを十分に吸収できないものも存在する。また、感光性樹脂の分子量や粘度

も粘稠性液状カスの除去に大きく影響する。本発明で用いる無機多孔質体(c)は平均細孔径が $1\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ であり、細孔容積が $0.1\text{ ml/g} \sim 10\text{ ml/g}$ であり、且つ数平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

本発明の無機多孔質体(c)の平均細孔径は、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収量に極めて大きく影響を及ぼす。本発明で用いる無機多孔質体(c)の平均細孔径は $1\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ であり、好ましくは $2\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 、より好ましくは $2\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $2\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ である。平均細孔径が 1 nm 未満の場合には、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収性を確保することができず、 $1,000\text{ nm}$ を超えると、粒子の比表面積が小さく、液状カスの吸収量を十分に確保することができない。平均細孔径が 1 nm 未満の場合に液状カスの吸収量が少ない理由については明確になっていないが、液状カスが粘稠性であるため、ミクロ孔には入り難いのではないかと考えられる。無機多孔質粒子は、特に平均細孔径が 40 nm 以下である場合に、液状カスの除去に絶大な効果を示す。平均細孔径が $2 \sim 30\text{ nm}$ のものは特にメソ孔と呼ばれ、メソ孔を有する多孔質粒子が液状カスを吸収する能力が極めて高いことから、無機多孔質体(c)としては特に好ましい。本発明において平均細孔径は、窒素吸着法を用いて測定した値である。

無機多孔質体(c)の細孔容積は $0.1\text{ ml/g} \sim 10\text{ ml/g}$

31

1 / g であり、好ましくは 0.2 ml / g ~ 5 ml / g である。細孔容積が 0.1 ml / g 未満の場合には、粘稠性液状カスの吸収量が不十分となり、また 10 ml / g を越えると、粒子の機械的強度が不十分となる。本発明において細孔容積は、窒素吸着法で得られた値である。具体的には、-196℃における窒素の吸着等温線から求めた値である。

本発明において平均細孔径および細孔容積は、窒素の脱着時の吸着等温線から円筒モデルを仮定し、B J H (Brett-Joyner-Halenda) 法という細孔分布解析法に基づいて算出した。本発明の平均細孔径および細孔容積の定義は、細孔径に対して累積細孔容積をプロットした曲線における最終到達細孔容積を細孔容積とし、その値が半分に達した時の細孔径を平均細孔径とする。

本発明の無機多孔質体 (c) の数平均粒子径は 10 μm 以下であり、好ましくは 0.1 ~ 10 μm、更に好ましくは 0.5 ~ 10 μm であり、最も好ましくは 2 ~ 10 μm である。本発明において平均粒子径は、レーザー散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定した値である。

無機多孔質体の数平均粒子径が上記の範囲内であれば、本発明の樹脂組成物より得られる原版をレーザーで彫刻する際に粉塵が舞うことはなく、粉塵によって彫刻装置を汚染することもない。更に、樹脂 (a) 及び有機化合物 (b) との混合を行う際に粘度の上昇、気泡の巻き込み、粉塵の大量発生

等を生じることがない。

また、数平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ を超える無機多孔質体を用いると、レーザー彫刻した際にレリーフ画像に欠損が生じやすく、印刷物の精細さを損ないやすい。特に数平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の無機多孔質体を使用することによって、細かなレリーフ画像に粒子が残存することなく印刷物の精細さを確保することができる。即ち、高精細印刷分野では $10\ \mu\text{m}$ 程度の大きさのパターンが用いられるが、 $10\ \mu\text{m}$ を越えて大きな粒子が印刷原版表面付近に存在し、そこに $10\ \mu\text{m}$ 程度の溝パターンを形成した場合、レーザー光で形成した凹パターン部分に粒子が残存する。このような印刷版を用いて印刷した際には、残存する粒子上に受理されたインキが被印刷物上に転写され、印刷物上に欠陥として現れることとなる。更に、数平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ を越えて大きな粒子が多数存在すると、印刷時の耐摩耗性が低下し、印刷版表面に露出した粒子が脱落し、その部分が欠陥となり被印刷物へのインクの転写がなされず印刷欠陥となる問題も発生する。理由は明確ではないが、樹脂 (a) として 20°C において液状の樹脂を用いた場合よりも、 20°C において固体状の樹脂を用いた場合にこの問題はより顕著となる。従って、 20°C で固体状の樹脂を用いる本発明においては、数平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の無機多孔質粒子を使用する。

更に、数平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の無機多孔質粒子を使

用することにより、感光性樹脂組成物の光硬化物表面の表面摩擦抵抗値が小さくなり、印刷時の紙紛の付着が抑制される。また、感光性樹脂組成物の光硬化物の引っ張り物性あるいは破断強度も確保できる。

更に、より良好な吸着性を得るためには、本発明に用いる無機多孔質体(c)は、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 1,500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ吸油量が $10\text{ ml}/100\text{ g} \sim 2,000\text{ ml}/100\text{ g}$ であることが好ましい。

無機多孔質体(c)の比表面積は、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、レーザー彫刻時の液状カスの除去が不十分となり、また、 $1,500\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、感光性樹脂組成物の粘度が上昇し、また、チキソトロピー性を抑えることができない。本発明において比表面積は、 -19.6°C における窒素の吸着等温線からBET式に基づいて求められた値である。

無機多孔質体(c)の吸油量は、無機多孔質体による液状カスの吸着量を評価する指標であり、無機多孔質体 100 g が吸収する油の量と定義する。本発明で用いる無機多孔質体(c)の吸油量は、好ましくは $10\text{ ml}/100\text{ g} \sim 2,000\text{ ml}/100\text{ g}$ 、より好ましくは $50\text{ ml}/100\text{ g} \sim 1,000\text{ ml}/100\text{ g}$ である。吸油量が $10\text{ ml}/100\text{ g}$ 未満では、レーザー彫刻時に発生する液状カスの除去に

効果はなく、 $2,000\text{ ml} / 100\text{ g}$ を越えると無機多孔質体の機械的強度が不十分になると考えられる。吸油量の測定は、JIS-K5101で行った。

本発明の無機多孔質体(c)は、特に赤外線波長領域のレーザー光照射により変形あるいは熔融せずに多孔質性を保持することが必要である。950℃において2時間処理した場合の灼熱減量は15wt%以下であることが好ましく、10wt%以下であることがより好ましい。

本発明者らは、多孔質体の特性を評価する上で、多孔度という新たな概念を導入した。多孔度は、数平均粒子径D(単位： μm)と粒子を構成する密度d(単位： g / cm^3)から算出される単位重量あたりの表面積Sに対する、比表面積Pの比、即ち P / S である。粒子が球形である場合には、粒子1個あたりの表面積は $\pi D^2 \times 10^{-12}$ (単位： m^2)であり、粒子1個の重量は $(\pi D^3 d / 6) \times 10^{-12}$ (単位： g)であるので、単位重量あたりの表面積は、 $S = 6 / (D d)$ (単位： m^2 / g)となる。前記数平均粒子径Dは、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置等を用いて測定した値とし、多孔質粒子が真球でない場合にも、数平均粒子径Dの球として扱うものとする。

比表面積Pは、粒子表面に吸着した窒素分子を測定した値を用いる。

粒子径が小さくなればなるほど比表面積Pは大きくなるた

め、比表面積単独では多孔質体の特性を示す指標として不適當である。そのため、粒子径を考慮し、無次元化した指標として多孔度を取り入れた。本発明で使用する無機孔質体

(c) の多孔度は、好ましくは20以上、より好ましくは50以上、更に好ましくは100以上である。多孔度が20以上であれば、液状カスの吸着除去に効果がある。

例えば、ゴム等の補強材として広く用いられているカーボンプラックは、比表面積は $150\text{ m}^2/\text{g}$ から $20\text{ m}^2/\text{g}$ と非常に大きい、平均粒子径は極めて小さく、通常 10 nm から 100 nm の大きさである。カーボンプラックがグラファイト構造を有することは一般的に知られているので、密度をグラファイトの 2.25 g/cm^3 として多孔度を算出すると0.8から1.0の範囲となり、粒子内部に多孔構造のない無孔質体であると考えられる。一方、本願の実施例で用いている多孔質シリカの多孔度は、500を優に越えた高い値である。

無機多孔質体(c)の粒子形状に特に限定はなく、球状、多面体状、扁平状、針状、無定形、あるいは表面に突起のある粒子などを使用することができる。また、粒子の内部が空洞になっている粒子、シリカスポンジ等の均一な細孔径を有する球状顆粒体なども使用することも可能であり、例えば、多孔質シリカ、メソポーラスシリカ、シリカ-ジルコニア多孔質ゲル、ポーラスアルミナ、多孔質ガラス、りん酸ジルコ

36

ニウム、珪りん酸ジルコニウム等を挙げることができる。また、層状粘土化合物などのように、層間に数 nm ~ 100 nm の空隙が存在するものについては、細孔径を定義できないため、本発明においては層間に存在する空隙の間隔を細孔径と定義する。

無機多孔質体 (c) の粒子形状としては、特に本発明の感光性樹脂組成物を光硬化させた硬化物表面の耐摩耗性の観点からは、球状粒子あるいは正多面体状粒子が好ましく、特に球状粒子が好ましい。粒子の形状の確認には、走査型電子顕微鏡を用いることが好ましい。数平均粒子径が 0.1 μ m 程度の粒子であっても、電界放射型高分解能走査型電子顕微鏡で形状を確認することができる。球状粒子や正多面体状粒子は印刷版表面に露出した場合に、被印刷物表面との接触点の面積が小さくなるため好ましい。更に、球状粒子を用いた場合、感光性樹脂組成物のチキソトロピー性を小さく抑える効果も存在する。このチキソトロピー性抑制効果は、粒子同士が感光性樹脂組成物内で接触する面積が大幅に減少するためではないかと考えられる。

本発明で用いる球状粒子とは、曲面で囲まれている粒子であり、真球のみならず、真球でない擬似球状粒子も球状粒子に含まれる。本発明の球状粒子は、一つの方角から光を当て2次元平面に投影した場合に投影面の形状が円形、楕円形あるいは玉子形となる。耐摩耗性の観点から真球に近いものが

望ましい。また、粒子表面に注目する粒子の粒子径の $1/10$ 以下の微小な凹凸があっても構わない。

本発明においては、無機多孔質体 (c) の少なくとも 70% が球状粒子であり、該球状粒子の真球度は 0.5 ~ 1 であることが好ましい。本発明において真球度とは、粒子を投影した場合に投影図形内に完全に入る円の直径の最大値 D_1 と、投影図形が完全に入る円の直径の最小値 D_2 との比 (D_1/D_2) と定義する。真球の真球度は 1.0 となるので、真球度の上限は 1 である。本発明で用いる球状粒子の真球度は 0.5 ~ 1 であることが好ましく、より好ましくは 0.7 ~ 1 である。真球度が 0.5 以上の無機多孔質体 (c) を用いた感光性樹脂組成物からなる印刷版は耐磨耗性が良好である。真球度が 0.5 以上の球状粒子が無機多孔質体 (c) に占める割合は少なくとも 70% が好ましく、より好ましくは少なくとも 90% である。真球度は、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した写真を基に測定することができる。その際、少なくとも 100 個程度の粒子がモニター画面に入る倍率において写真撮影を行うことが好ましい。また、写真を基に前記 D_1 および D_2 を測定するが、写真をスキャナー等のデジタル化する装置を用いて処理し、その後画像解析ソフトウェアを用いてデータ処理することが好ましい。

また、本発明においては、無機多孔質体 (c) が正多面体状粒子であることが好ましい。本発明において正多面体状粒

子とは、少なくとも4つの面を有する正多面体および、正多面体で近似される粒子を含むものとする。正多面体で近似される粒子とは、注目する粒子が完全に入る最小球の径 D_3 と、粒子内に完全に入る最大球の径 D_4 との比（即ち、 D_3/D_4 ）が1～3、より好ましくは1～2、更に好ましくは1～1.5のものと定義する。多面体状粒子の面数が無限に大きくなったものが球状粒子である。上記の D_3/D_4 値も真球度と同様に、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した写真を基に測定することができる。

更に本発明で用いる無機多孔質体（c）は粒子径分布の標準偏差が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下である。又、粒子系分布の標準偏差は数平均粒子径の80%以下であることが好ましく、より好ましくは60%以下、更に好ましくは40%以下である。無機多孔質体（c）の粒子径分布における標準偏差が $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ数平均粒子径の80%以下であれば、粒子径の大きな粒子が混入していないことを意味する。数平均粒子径よりも非常に大きな粒子径の粒子の存在を抑制することで、感光性樹脂組成物のチキソトロピー性が極端に上昇することなく、シート状あるいは円筒状の成形体を容易に作製することができる。押し出し装置を用いて感光性樹脂組成物を成形する場合、チキソトロピー性が極端に高い樹脂組成物を用いると、流動化させるために温度を高

く設定する必要があり、更に、樹脂が動き始めるまでに軸に加わるトルクが上昇するため装置に加わる負荷が大きくなるというプロセス上の問題が発生する。また、感光性樹脂組成物中に巻き込まれた気泡の除去に多大な時間を要するという問題も存在する。更に粒子径分布が狭い無機多孔質体を用いることにより、感光性樹脂組成物の硬化物の耐摩耗性を向上させる効果も見られる。これは、粒度分布の大きな粒子を用いた場合には、粒子径の大きな粒子が混入する確率が増えることを意味し、粒子径の大きな粒子が混入すると印刷版表面に露出した粒子が表面から離脱し易くなるためと推測される。特に $10\ \mu\text{m}$ を越えて大きな粒子径の粒子の存在確率が増えると、この傾向はより顕著になる。

更に、理由は明確ではないが、粒子径分布における標準偏差の小さい無機多孔質体 (c) を用いることにより、印刷原版のノッチ特性の向上が見られる。本発明においてノッチ特性とは、一定厚み、一定幅の印刷原版にカッターを用いて一定深さの切れ目を入れ、切れ目の部分に沿って、該切れ目が外側になるようにして 180° 方向に折り曲げた時に印刷原版が完全に裂けるまでの保持時間と定義する。従って、ノッチ特性が高い印刷原版は、上述の保持時間が長いことを意味し、ノッチ特性が高い印刷版では、微細パターンの欠け等による欠損の発生が少ない。優れた印刷原版は、ノッチ特性評価において保持時間が 10 秒以上、より好ましくは 20 秒以

上、更に好ましくは40秒以上である。

本発明で用いる無機多孔質体(c)は、細孔あるいは空隙にレーザー光の波長の光を吸収する顔料、染料等の有機色素を取り込ませることもできる。しかし、従来技術において感光性樹脂の添加剤として用いられているカーボンプラックは、一般的にグラファイト構造、即ち、層状構造を有すると考えられる。層間の面間隔は0.34nmと極めて狭いので、粘稠性液状カスの吸収は難しい。更に、カーボンプラックは黒色であるため、紫外線から赤外線に至るまで広い波長範囲にわたり強い光吸収特性を有する。したがって、感光性樹脂組成物にカーボンプラックを添加し、紫外線等の光を用いて硬化させた場合には、添加量を極めて少量に限定する必要がある、本発明の粘稠性液状カスの吸着・吸収用途での使用には不向きである。

また、無機多孔質体の表面をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、その他の有機化合物で被覆し表面改質処理を行い、より親水性化あるいは疎水性化した粒子を用いることもできる。

本発明において、これらの無機多孔質体(c)は1種類もしくは2種類以上のものを用いることができ、無機多孔質体(c)を添加することによりレーザー彫刻時の液状カスの発生抑制、及びレリーフ印刷版のタック防止、耐摩耗性改良、印刷時の紙紛付着性の改善等の改良が有効に行われる。

本発明の感光性樹脂組成物における樹脂（a）、有機化合物（b）、及び無機多孔質体（c）の割合は、樹脂（a）100重量部に対して、有機化合物（b）は5～200重量部であり、20～100重量部が好ましい。又、無機多孔質体（c）は1～100重量部であり、2～50重量部が好ましく、2～20重量部がより好ましい。

樹脂（a）100重量部に対する有機化合物（b）の割合が5重量部未満の場合には、印刷版などの硬度と引張強伸度のバランスがとりにくいなどの不都合を生じやすく、200重量部を超える場合には、架橋硬化の際の収縮が大きくなり、厚み精度が悪化する傾向が見られる。

又、樹脂（a）100重量部に対する無機多孔質体（c）の量が1重量部未満の場合、樹脂（a）及び有機化合物

（b）の種類によっては、版面のタック防止効果や、レーザー彫刻した際に発生した液状カスを除去する効果が不十分となる。無機多孔質体（c）の量が100重量部を超えると、印刷版が脆くなり、透明性が損なわれる場合がある。特に無機多孔質体（c）の量が多い樹脂組成物で作製したフレキシ版は、硬度が高くなりすぎることがある。光、特に紫外線を用いて感光性樹脂組成物を硬化させてレーザー彫刻印刷原版を作製する場合、光線透過性が硬化反応に影響する。従って、感光性樹脂組成物の屈折率に近い屈折率の無機多孔質体を使用することが有効である。

本発明の感光性樹脂組成物は光もしくは電子線の照射によって架橋させるが、感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を更に包含することが好ましい。光重合開始剤は一般に使用されているものから適宜選択すればよく、例えば、日本国、高分子学会編「高分子データ・ハンドブックー基礎編」1986年培風館発行に例示されているラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合の開始剤等を使用することができる。本発明においては、光重合開始剤を用いて光重合により感光性樹脂組成物の架橋を行なうことは、貯蔵安定性を保ちながら、生産性良く印刷原版を生産する方法として有用である。光重合開始剤として使用することのできる公知の重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、フェニルグリオキシル酸メチル、ベンゾフェノン、ベンジル、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、アントラキノン類等の光ラジカル重合開始剤；光を吸収して酸を発生する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の光

43

カチオン重合開始剤；及び光を吸収して塩基を発生する重合開始剤などを例示することができる。光重合開始剤の添加量は、樹脂（a）と有機化合物（b）の合計に対して、0.01～10wt%が好ましい。

その他、本発明の感光性樹脂組成物には、用途や目的に応じて重合禁止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、滑剤、界面活性剤、可塑剤、香料などを添加することができる。

本発明の感光性樹脂組成物を製造するには、樹脂（a）、重合性有機化合物（b）、無機多孔質体（c）及び必要に応じてその他の添加剤を混合すればよい。本発明で用いる樹脂（a）は20℃で固体状であるため、樹脂（a）が液状又は溶液の状態でその他の成分と混合する。具体的な方法としては、加熱して流動化させた状態の樹脂（a）に直接重合性有機化合物（b）や無機多孔質体（c）を添加する方法、樹脂（a）と重合性有機化合物（b）を最初に加熱しながら混練し、そこに無機多孔質体（c）を添加する方法、及び樹脂（a）に溶剤を加えて樹脂溶液とし、そこに有機化合物（b）や無機多孔質体（c）を攪拌しながら添加する方法が挙げられる。

更に本発明は、シート状または円筒状に成形した感光性樹脂組成物の硬化物であって、無機多孔体を含むことを特徴とするレーザー彫刻可能な印刷原版を提供する。本発明のレー

レーザー彫刻可能な印刷原版は、上述した本発明の感光性樹脂組成物の硬化物である。

本発明のレーザー彫刻可能な印刷原版は、無機多孔質体を含有する感光性樹脂組成物を光架橋硬化させて形成したものである。従って、有機化合物（b）の重合性不飽和基、あるいは樹脂（a）および有機化合物（b）の重合性不飽和基が反応することにより3次元架橋構造が形成され、通常用いるエステル系、ケトン系、芳香族系、エーテル系、アルコール系、ハロゲン系溶剤に不溶化する。この反応は、有機化合物（b）同士の間で起こり、樹脂（a）も重合性不飽和基を有する場合には、樹脂（a）同士および樹脂（a）と有機化合物（b）との間でも起こり、その結果、重合性不飽和基が消費される。また、光重合開始剤を用いて架橋硬化させる場合、光重合開始剤が光によって分解されるため、前記架橋硬化物を溶剤で抽出し、GC-MS法（ガスクロマトグラフィーで分離したものを質量分析する方法）、LC-MS法（液体クロマトグラフィーで分離したものを質量分析する方法）、GPC-MS法（ゲル浸透クロマトグラフィーで分離したものを質量分析する方法）、LC-NMR法（液体クロマトグラフィーで分離したものを核磁気共鳴スペクトルで分析する方法）を用いて解析することにより、未反応の光重合開始剤および分解生成物を同定することができる。更に、GPC-MS法、LC-NMR法、GPC-NMR法を用いることによ

り、溶剤抽出物中の未反応の樹脂（a）、未反応の有機化合物（b）、および重合性不飽和基が反応して得られた比較的分子量の生成物についても、溶剤抽出物の分析から同定することができる。3次元架橋構造を形成した溶剤に不溶の高分子量成分については、熱分解GC-MS法を用いることにより、高分子量体を構成する成分として、重合性不飽和基が反応して生成した部位の存在を検証することが可能である。例えば、メタクリレート基、アクリレート基、スチレン等の重合性不飽和基が反応した部位が存在することを質量分析スペクトルパターンから推定することができる。熱分解GC-MS法とは、試料を加熱分解させ、生成するガス成分をガスクロマトグラフィーで分離した後、質量分析を行なう方法である。架橋硬化物中に、未反応の重合性不飽和基又は重合性不飽和基が反応して得られた部位と共に、光重合開始剤に由来する分解生成物や未反応の光重合開始剤が検出されると、感光性樹脂組成物を光架橋硬化させて得られたものであると結論付けることができる。

また、架橋硬化物中に存在する無機多孔質体の量については、架橋硬化物を空気中で過熱することにより、有機物成分を焼き飛ばし、残渣の重量を測定して得ることができる。また、前記残渣が無機多孔質体であることは、高分解能走査型電子顕微鏡での形態観察、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置での粒子径分布、および窒素吸着法による細孔容積、

細孔径分布、比表面積の測定から同定することができる。

更に本発明のレーザー彫刻可能な印刷原版は、上述した本発明の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、そして成型した感光性樹脂組成物を光または電子線の照射により架橋硬化せしめることを包含する方法で得られるものである。

本発明の樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形する方法としては、既存の樹脂の成形方法を用いることができる。例えば、注型法；ポンプや押し出し機等の機械で樹脂をノズルやダイスから押し出し、ブレードで厚みを合わせる方法；ロールによりカレンダー加工して厚みを合わせる方法、塗布法等が例示できる。その際、樹脂の性能を落とさない範囲で加熱しながら成形を行なうことも可能である。また、必要に応じて圧延処理、研削処理などを施しても良い。通常は、PET（ポリエチレンテレフタレート）やニッケルなどの素材からなるバックフィルムといわれる下敷きの上に樹脂組成物を成形するが、印刷機のシリンダー上に直接成形することもできる。

感光性樹脂組成物に溶媒が含まれる場合には、成形後に溶媒を除去する必要がある。溶媒の除去は、通常は溶剤の沸点よりも少なくとも20℃は低い温度に加熱して風乾で行うことが好ましい。例えば塗布法で感光性樹脂組成物を成形した場合には、感光性樹脂組成物を一度に厚く塗布してしまうと、溶剤の除去が困難になるので、何回かに分けて塗布・乾燥を

繰り返す。

バックフィルムの役割は、印刷原版の寸法安定性を確保することである。従って、寸法安定性の高いものを選択することが好ましい。バックフィルムの材質としては、ニッケルなどの金属基板や、線熱膨張係数が $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $70\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の材料が好ましい。具体例としては、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリビスマレイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンチオエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂からなる液晶樹脂；全芳香族ポリアミド樹脂；エポキシ樹脂などを挙げるができる。また、これらの樹脂を積層して用いることもできる。例えば、厚み $4.5\text{ }\mu\text{m}$ の全芳香族ポリアミドフィルムの両面に厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレータの層を積層したシート等を用いることができる。また、多孔質性のシート、例えば、繊維を編んで形成したクロスや、不織布、フィルムに細孔を形成したもの等をバックフィルムとして用いることができる。バックフィルムとして多孔質性シートを用いる場合、感光性樹脂組成物を孔に含浸させた後に光硬化させることで、感光性樹脂硬化物層とバックフィルムとが一体化するために高い接着強度を得ることができる。クロスあるいは不織布を形成する繊維と

しては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、アルミナ・シリカ繊維、ホウ素繊維、高珪素繊維、チタン酸カリウム繊維、サファイア繊維などの無機系繊維、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、アセテート、プロミックス等の半合成繊維、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ビニロン、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリイミド、アラミド等の合成繊維を挙げることができる。また、バクテリアの生成するセルロースは、高結晶性ナノファイバーであり、薄くて寸法安定性の高い不織布を作製することができる材料である。

また、バックフィルムの線熱膨張係数を小さくする方法としては、バックフィルムに充填剤を添加する方法や、全芳香族ポリアミド等のメッシュ状クロス、ガラスクロスなどに樹脂を含浸あるいは被覆したものを用いる方法などを挙げることができる。充填剤としては、通常用いられる有機系微粒子、金属酸化物あるいは金属等の無機系微粒子、有機・無機複合微粒子などを用いることができる。また、多孔質微粒子、内部に空洞を有する微粒子、マイクロカプセル粒子、低分子化合物が内部にインターカレーションする層状化合物粒子を用いることもできる。特に、アルミナ、シリカ、酸化チタン、ゼオライト等の金属酸化物微粒子、ポリスチレン・ポリブタジエン共重合体からなるラテックス微粒子、高結晶性セルロース、生物が生成した高結晶性セルロースナノファイバー等

の天然物系の有機系微粒子や繊維等が有用である。

本発明で用いるバックフィルムの表面に物理的処理や化学的処理を行うことにより、感光性樹脂組成物層あるいは接着剤層との接着性を向上させることができる。物理的処理方法としては、サンドブラスト法、微粒子を含有した液体を噴射するウエットブラスト法、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、紫外線あるいは真空紫外線照射法などを挙げることができる。また、化学的処理方法としては、強酸・強アルカリ処理法、酸化剤処理法、カップリング剤処理法などを挙げることができる。

成形された感光性樹脂組成物は光もしくは電子線の照射により架橋せしめ、印刷原版を形成する。また、成型しながら光もしくは電子線の照射により架橋させることもできる。その中でも光を使って架橋させる方法は、装置が簡便で厚み精度が高くできるなどの利点を有し好適である。硬化に用いられる光源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等が挙げられ、その他公知の方法で硬化を行うことができる。硬化に用いる光源は、1種類でも構わないが、波長の異なる2種類以上の光源を用いて硬化させることにより樹脂の硬化性が向上するので、2種類以上の光源を用いて硬化させてもよい。

また、感光性樹脂組成物層の上にカバーフィルムを被覆し、酸素を遮断した状態で光を照射することもできる。更に、使

用したカバーフィルムは印刷原版の表面保護のために表面に付けたままの状態で行き続き使用することができるが、レーザー彫刻時には剥離する必要がある。

レーザー彫刻に用いる原版の厚みは、その使用目的に応じて任意に設定して構わないが、印刷版として用いる場合には、一般的に0.1～1.5mmの範囲である。場合によっては、組成の異なる材料を複数積層していても構わない。

本発明は、印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻可能な多層印刷原版を提供する。本発明の多層印刷原版は、上記の本発明の印刷原版からなる印刷原版層とその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層からなる。通常、レーザー彫刻される印刷原版層の深さ（即ち、レーザー彫刻で除去される部分の厚み）は、0.05～数mmであるため、それ以外の下部層は組成の異なる材料であっても構わない。クッション層となるエラストマー層は、ショアA硬度が20～70、好ましくは30～60である。エラストマー層のショアA硬度が上記範囲内の場合には、適度に変形するため、印刷品質を確保することができる。また、ショアA硬度が70を越えると、クッション層としての役割を果たすことができない。

エラストマー層の材料となるエラストマーはゴム弾性を有するものであれば特に限定はなく、エラストマー層のショアA硬度が上記範囲内である限り、エラストマーに他の成分が

含まれていてもかまわない。エラストマー層の材料となるエラストマーとしては、熱可塑性エラストマー、光硬化型エラストマー、熱硬化型エラストマー等を用いることができ、ナノメートルレベルの微細孔を有する多孔質エラストマーであってもよい。特にシート状あるいは円筒状の印刷版への加工性の観点から、エラストマー層は、常温で液状の樹脂を光で硬化して形成されること（即ち、光硬化後にエラストマー化する材料を用いること）が簡便であり好ましい。

クッション層に用いる熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン系熱可塑性エラストマーであるSBS（ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン）、SIS（ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレン）やSEBS（ポリスチレンーポリエチレン／ポリブチレンーポリスチレン）；オレフィン系熱可塑性エラストマー；ウレタン系熱可塑性エラストマー；エステル系熱可塑性エラストマー；アミド系熱可塑性エラストマー、シリコン系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

光硬化型エラストマーとしては、前記熱可塑性エラストマーに光重合性モノマー、可塑剤および光重合開始剤等を混合したもの、プラスチック樹脂に光重合性モノマー、光重合開始剤等を混合した液状組成物などを挙げることができる。本発明では、微細パターンの形成機能が重要な要素である感光性樹脂組成物の設計思想とは異なり、光を用いて微細なパタ

ーの形成を行う必要がなく、全面露光により硬化させることにより、ある程度の機械的強度を確保できれば良いため、材料の選定において自由度が極めて高い。

また、硫黄架橋型ゴム、有機過酸化物、フェノール樹脂初期縮合物、キノンジオキシム、金属酸化物、チオ尿素等の非硫黄架橋型ゴムを用いることもできる。

更に、テレケリック液状ゴムを反応する硬化剤を用いて3次元架橋させてエラストマー化したものを使用することもできる。

本発明において印刷原版を多層化する場合、前記バックフィルム の位置は、クッション層の下、すなわち印刷原版の最下部、あるいは、レーザー彫刻可能な感光性樹脂層とクッション層との間の位置、すなわち印刷原版の中央部、いずれの位置でも構わない。

また、本発明のレーザー彫刻印刷版の表面に改質層を形成させることにより、印刷版表面のタックの低減、インク濡れ性の向上を行うこともできる。改質層としては、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤等の表面水酸基と反応する化合物で処理した被膜、あるいは多孔質無機粒子を含有するポリマーフィルムを挙げることができる。

広く用いられているシランカップリング剤は、基材の表面水酸基との反応性の高い官能基を分子内に有する化合物であり、そのような官能基とは、例えばトリメトキシシリル基、

トリエトキシシリル基、トリクロロシリル基、ジエトキシシリル基、ジメトキシシリル基、ジモノクロロシリル基、モノエトキシシリル基、モノメトキシシリル基、モノクロロシリル基を挙げることができる。また、これらの官能基は分子内に少なくとも1つ以上存在し、基材の表面水酸基と反応することにより基材表面に固定化される。更に本発明のシランカップリング剤を構成する化合物は、分子内に反応性官能基としてアクリロイル基、メタクリロイル基、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、パーフルオロアルキル基、及びメルカプト基から選ばれた少なくとも1個の官能基を有するもの、あるいは長鎖アルキル基を有するものを用いることができる。

また、チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジ-トリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジ-トリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（オクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリド

デシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルスルフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート等の化合物を挙げることができる。

表面に固定化したカップリング剤分子が特に重合性反応基を有する場合、表面への固定化後、光、熱、あるいは電子線を照射し架橋させることにより、より強固な被膜とすることもできる。

上記のカップリング剤を、必要に応じ、水—アルコール、或いは酢酸水—アルコール混合液で希釈して処理液を調製する。処理液中のカップリング剤の濃度は、0.05～10.0重量％が好ましい。

次にカップリング剤処理法について説明する。前記のカップリング剤を含む処理液は印刷原版、あるいはレーザー彫刻後の印刷版表面に塗布して用いられる。カップリング剤処理液を塗布する方法に特に限定はなく、例えば浸漬法、スプレー法、ロールコート法、或いは刷毛塗り法等を適応することが出来る。また、被覆処理温度、被覆処理時間についても特に限定はないが、5～60℃であることが好ましく、処理時間は0.1～60秒であることが好ましい。更に樹脂版表面上の処理液層の乾燥を加熱下に行うことが好ましく、加熱温度としては50～150℃が好ましい。

カップリング剤で印刷版表面を処理する前に、キセノンエキシマランプ等の波長が200nm以下の真空紫外線領域の光を照射する方法、あるいはプラズマ等の高エネルギー雰囲気中に曝すことにより、印刷版表面に水酸基を発生させ高密度にカップリング剤を固定化することもできる。

また、無機多孔質体粒子を含有する層が印刷版表面に露出している場合、プラズマ等の高エネルギー雰囲気下で処理し、表面の有機物層を若干エッチング除去することにより印刷版表面に微小な凹凸を形成させることができる。この処理により印刷版表面のタックを低減させること、および表面に露出した無機多孔質体粒子がインクを吸収しやすくすることによりインク濡れ性が向上する効果も期待できる。

更に本発明は、(i) 支持体上に感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形してなる感光性樹脂組成物層を形成し、(ii) 該感光性樹脂組成物層を光または電子線の照射により架橋硬化せしめ、感光性樹脂硬化物層とし、そして(iii) レーザー光の照射によって該感光性樹脂硬化物層の一部を溶融し、該感光性樹脂硬化物層の溶融した部分を除去して凹パターンを形成することを包含する、レーザー彫刻印刷版の製造方法を提供する。

本発明のレーザー彫刻印刷版の製造方法の工程(i)においては、支持体上に本発明の感光性樹脂組成物をシート状又

は円筒状に成形して感光性樹脂組成物層を形成する。感光性樹脂組成物の成形方法は、上述した本発明の印刷原版の製造方法と同様に実施すればよい。また、感光性樹脂組成物層を光または電子線の照射により架橋硬化せしめ、感光性樹脂硬化物層とする工程 (ii) も、上述した本発明の印刷原版の製造方法と同様に実施すればよい。本発明の製造方法の工程

(i) 及び (ii) によって、レーザー彫刻可能な印刷原版が得られる。

本発明のレーザー彫刻印刷版の製造方法の工程 (iii) においては、レーザー光の照射によって該感光性樹脂硬化物層の一部を熔融し、該感光性樹脂硬化物層の熔融した部分を除去して凹パターンを形成する。

レーザー彫刻においては、形成したい画像をデジタル型のデータとし、コンピューターを利用してレーザー装置を操作して原版上にレリーフ画像を作成する。レーザー彫刻に用いるレーザーは、原版が吸収を有する波長を含むものであればどのようなものを用いてもよい。彫刻を高速度で行なうためには出力の高いものが望ましく、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザー等の赤外線あるいは近赤外線領域に発振波長を有するレーザーが好ましい。また、紫外線領域に発振波長を有する紫外線レーザー、例えばエキシマレーザー、第3あるいは第4高調波へ波長変換したYAGレーザー、銅蒸気レーザー等は、有機分子の結

合を切断するアブレーション加工が可能であり、微細加工に適している。また、レーザーは連続照射でも、パルス照射でも良い。一般に樹脂は $10\mu\text{m}$ 近傍の波長に吸収を持つため、 $10\mu\text{m}$ 近傍に発振波長を有する炭酸ガスレーザーを使用する場合には、特にレーザー光の吸収を助けるような成分の添加は必要ではない。しかし、YAGレーザーは $1.06\mu\text{m}$ 近辺に発振波長を有するが、この波長領域に光吸収を有する有機物はあまり無いので、光吸収を助ける成分である染料や顔料の添加が必要となる。このような染料の例としては、ポリ（置換）フタロシアニン化合物および金属含有フタロシアニン化合物；シアニン化合物；スクアリリウム染料；カルコゲノピリロアリリデン染料；クロロニウム染料；金属チオレート染料；ビス（カルコゲノピリロ）ポリメチン染料；オキシインドリジン染料；ビス（アミノアリール）ポリメチン染料；メロシアニン染料及びキノイド染料などが挙げられる。顔料の例としてはカーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロム、コバルトクロームアルミネート、酸化鉄等の暗色の無機顔料や鉄、アルミニウム、銅、亜鉛のような金属粉およびこれら金属にSi、Mg、P、Co、Ni、Y等をドーブしたもの等が挙げられる。これら染料、顔料は単独で使用しても良いし、複数を組み合わせて使用しても良いし、複層構造にするなどのあらゆる形態で組み合わせても良い。ただし、紫外線あるいは可視光線を用いて感光性樹脂

組成物を硬化させる場合、印刷原版内部まで硬化させるためには、用いる光線領域に吸収のある色素や顔料の添加量は低く抑えることが好ましい。

レーザーによる彫刻は酸素含有ガス下、一般には空気存在下もしくは気流下を実施するが、炭酸ガス、窒素ガス下でも実施できる。彫刻終了後、レリーフ印刷版面にわずかに発生する粉末状もしくは液状の物質（カス）は適当な方法、例えば溶剤や界面活性剤の入った水等で洗いとる方法、高圧スプレー等により水系洗浄剤を照射する方法、高圧スチームを照射する方法などを用いて除去しても良い。

本発明の製造方法においては、感光性樹脂硬化物層の一部を加熱しながらレーザー光を照射することが好ましい。レーザー光の強度は、ビームの中心に対してガウシアン分布をしていることが一般的であり、従って、ビームの中心では強度が強く温度も高い状態となるが、ビームの外周部では強度が低く温度も低い状態となっている。また、通常、20℃で固体状の樹脂を主成分とする樹脂硬化物を用いた場合、樹脂硬化物の熱分解温度は高く、ビームの外周部では硬化物が熱分解に至る温度まで上昇していないため、完全に分解せずに特にエッジ部にカスとして融着してしまう現象が起こる。従って、感光性樹脂硬化物層を加熱することにより、レーザー照射による熱分解を補助することができる。

感光性樹脂硬化物層の加熱方法に特に限定はないが、レー

レーザー彫刻機のシート状あるいは円筒状定盤をヒーターを用いて加熱する方法、赤外線ヒーターを用いて感光性樹脂硬化物層を直接加熱する方法が挙げられる。このような加熱工程により、感光性樹脂硬化物層のレーザー彫刻性を向上させることができる。加熱温度は、好ましくは50℃～200℃、より好ましくは80℃～200℃、更に好ましくは100℃～150℃である。加熱時間に特に限定はなく、加熱時間は加熱方法やレーザー彫刻の方法にも依存する。レーザー彫刻を実施する間、感光性樹脂硬化物層の温度が上記した温度になるように感光性樹脂硬化物層を加熱する。

レーザー彫刻後に印刷版表面を化学的あるいは物理的に表面処理することもできる。化学的／物理的表面処理としては、光重合開始剤を含有する処理液を塗布、あるいは処理液中に印刷版を浸漬し、紫外線領域の光を照射する方法、紫外光あるいは電子線を照射する方法、印刷版表面に耐溶剤性あるいは耐摩耗性の高い薄膜層を形成する方法などを挙げることができる。

本発明の製造法によって得られたレーザー彫刻印刷版は、印刷版用レリーフ画像の他に、スタンプ・印章、エンボス加工用のデザインロール、電子部品、光学部品あるいはディスプレイ関連部品作製に用いられる抵抗体、導電体、半導体（有機半導体を含む）ペーストあるいはインクのパターニング用レリーフ画像、窯業製品の型材用レリーフ画像、広告・

60

表示板などのディスプレイ用レリーフ画像、各種成型品の原型・母型など各種の用途に利用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

以下の実施例および比較例において、樹脂組成物に関する物性は以下のように評価した。

(1) 樹脂(a)の数平均分子量

樹脂(a)の数平均分子量は、GPC法を用いて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて求めた。具体的には、高速GPC装置（日本国、東ソー社製のHLC-8020）とポリスチレン充填カラム（商標：TSKgel GMHXL；日本国、東ソー社製）を用い、テトラヒドロフラン（THF）で展開した。カラムの温度は40℃に設定した。GPC装置に注入する試料としては、樹脂濃度が1wt%のTHF溶液を調製し、注入量10μlとした。また、検出器としては、紫外吸収検出器を使用し、モニター光として254nmの光を用いた。

(2) 軟化温度

樹脂の軟化温度はレオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー社製の粘弾性測定装置、回転型のレオメーター（商標「RMS-800」）を用いて測定した。測定周波数は10rad/秒、昇温速度は10℃/分で室温から加熱

を開始し、最初に粘製率が大きく低下する温度を軟化点として求めた。

(3) レーザー彫刻

レーザー彫刻は炭酸ガスレーザー彫刻機（商標：TYP STAMPLAS SN 09、ドイツ国、B A A S E L 社製）を用いて行った。彫刻は、網点（80 lines per inch (lpi) で面積率 10 %）、500 μ m 幅の凸線による線画及び 500 μ m 幅の白抜き線を含むパターンを作成して実施した。彫刻深さを大きく設定すると、微細な網点部のパターンのトップ部の面積が確保できず、形状も崩れて不鮮明となるため、彫刻深さは 0.55 mm とした。

(4) カス拭き取り回数とカス残存率

レーザー彫刻後のレリーフ印刷版上のカスは、エタノールもしくはアセトンを含浸させた不織布（商標：B E M C O T M - 3、日本国、旭化成株式会社製）を用いて拭き取った。彫刻後に発生する粘稠性の液状カスを除去するのに必要な拭き取り処理の回数をカス拭き取り回数とした。この回数が多いと、液状カスの量が多いことを意味する。優れた印刷版のカス拭き取り回数は 5 回以下、好ましくは 3 回以下である。

更に、レーザー彫刻前の印刷原版、レーザー彫刻直後の印刷版、及び拭き取り後のレリーフ印刷版の各々重量を測定し、

63

下記の式により、彫刻時のカス残存率を求めた。

$$\frac{(\text{彫刻直後の版の重量} - \text{拭き取り後の版の重量})}{(\text{彫刻前の原版の重量} - \text{拭き取り後の版の重量})} \times 100$$

優れた印刷版のカス残存率は15wt%以下、好ましくは10wt%以下である。

(5) レリーフ印刷版面のタック測定

拭き取り後のレリーフ印刷版面のタック測定は、日本国、株式会社東洋精機製作所製のタックテスターを用いて行なった。20℃において、レリーフ印刷版(試料片)の平滑な部分に半径50mm、幅13mmのアルミニウム輪の幅13mmの部分と接触させ、アルミニウム輪に0.5kgの荷重を加え4秒間放置した。次に、毎分30mmの一定速度でアルミニウム輪を引き上げ、アルミニウム輪が試料片から離れる際の抵抗力をプッシュプルゲージで読み取った。この値が大きいもの程、タック(ベトツキ度)が大きく、接着力が高い。優れた印刷版のタックは150N/m以下、好ましくは100N/m以下である。

(6) 網点部の形状

レリーフ印刷版面において、彫刻した部位のうち、801 μ mで面積率約10%の網点部の形状を電子顕微鏡で、2

00倍～500倍の倍率で観察した。網点が円錐形または擬円錐形（円錐の頂点付近を円錐の底面に平行な面で切った、末広がりの形状）の場合には、印刷版として良好である。

（7）多孔質体又は無孔質体の細孔容積、平均細孔径及び比表面積

多孔質体又は無孔質体2gを試料管に取り、前処理装置で150℃、1.3Pa以下の条件下で12時間減圧乾燥した。乾燥した多孔質体又は無孔質体の細孔容積、平均細孔径及び比表面積は、米国、カンタクローム社製の「オートソープ3MP」を用い、液体窒素温度雰囲気下、窒素ガスを吸着させて測定した。具体的には、比表面積はBET式に基づいて算出した。細孔容積及び平均細孔径は、窒素の脱着時の吸着等温線から円筒モデルを仮定し、BJH(Brrett-Joyner-Halenda)法という細孔分布解析法に基づいて算出した。

（8）多孔質体又は無孔質体の灼熱減量

測定用の多孔質体又は無孔質体の重量を記録した。次に測定用試料を高温電気炉（FG31型；日本国、ヤマト科学社製）に入れ、空気雰囲気、950℃の条件下で2時間処理した。処理後の重量変化を灼熱減量とした。

（9）多孔質体又は無孔質体の粒子径分布における標準偏差

多孔質体又は無孔質体の粒子径分布は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（SALD-2000J型；日本国、島津製作所製）を用いて測定した。カタログに記載されている装置の仕様によると、 $0.03\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ までの粒子径範囲の測定が可能である。分散媒体としてメチルアルコールを用い、超音波を約2分間照射し粒子を分散させた粒子の分散液を測定サンプルとした。

（10）粘度

樹脂組成物の粘度は、B型粘度計（B8H型；日本国、東京計器社製）を用い、 20°C で測定した。

（11）テーパー磨耗試験

テーパー磨耗試験は、JIS-K6264に従って実施した。試験片に加える荷重は 4.9N 、回転円盤の回転速度は毎分 60 ± 2 回、試験回数は連続 1000 回とし、試験後の磨耗量を測定した。試験部の面積は、 31.45cm^2 であった。

印刷時の耐刷性の観点から、磨耗量は可能な限り少ないことが印刷版に望まれる。優れた印刷版では、磨耗量は 80mg 以下であり、磨耗量が少ないと印刷版を長期間使用することが可能となり、高品質の印刷物を提供することができる。

(12) 表面摩擦抵抗値

摩擦測定機（TR型：日本国、東洋精機製作所社製）を用いて、表面摩擦抵抗値 μ を測定した。試料表面に載せる錘は63.5mm角、重量W：200gであり、錘を引っ張る速度は150mm/分とした。また、錘の表面にライナー紙（再生紙を含まず、純パルプから製造された、段ボールに使用されている厚さ220 μ mの紙、商標名「K-ライナー」、日本国、王子製紙社製）を、その平滑な面が表面に露出するように貼り付けたものを使用し、印刷原版と錘の間にライナー紙が存在し、印刷原版表面とライナー紙の平滑面が接するようにして、錘を水平に動かし表面摩擦抵抗値 μ を測定した。表面摩擦抵抗値 μ は、錘の重量に対する測定荷重Fdの比、即ち $\mu = Fd / W$ で表される動摩擦係数であり、無次元数である。錘を動かし始めて測定値が安定化する領域、即ち、5mmから30mmまでの測定荷重の平均値をFdとした。

表面摩擦抵抗値 μ が小さいものが印刷版としては好ましい。優れた印刷版では、表面摩擦抵抗値 μ は2.5以下であり、表面摩擦抵抗値 μ の値が小さいと印刷時に印刷版表面への紙紛の付着が少なく、品質の高い印刷物を得ることができる。表面摩擦抵抗値 μ が4を越えて大きい場合、段ボール等の紙に印刷する際に紙紛が印刷版表面に付着してしまう現象が見られ、その場合、紙紛が付着した部分の被印刷物上にインクが転写されず、欠陥となることが多発する。

(13) ノッチ保持時間測定

任意の厚みで幅 20 mm の印刷原版を作成し、作成した印刷原版の幅 20 mm の方向に NT カッター (L-500RP 型: 日本国、エヌティー社製) を用いて深さ 1 mm の切れ目を入れた。印刷原版の切れ目に沿って、該切れ目が外側になるようにして 180° 方向に折り曲げ、印刷原版が完全に裂けるまでの時間を測定した。この測定値をノッチ保持時間とした。優れた印刷原版の保持時間は 10 秒以上、より好ましくは 20 秒以上、更に好ましくは 40 秒以上である。

実施例 1～4 及び比較例 1 と 2

20℃において固体状の熱可塑性エラストマー樹脂であるスチレンブタジエン共重合体 (以下、屢々、「SBS」と略す) (日本国、旭化成株式会社製、商標「タフブレン A」) を樹脂 (a) として用い、表 1 に示した有機化合物 (b)、無機多孔質体 (c)、光重合開始剤およびその他の添加剤を用いて感光性樹脂組成物を製造した。具体的には、表 1 の配合量に従い、原料を全てオープンニーダー (FM-NW-3 型; 日本国、パウレック社製) を用いて、150℃、空气中で混合し、1 時間静置し、感光性樹脂組成物を得た。

樹脂 (a) として用いた SBS の数平均分子量は 7.7 万であり、軟化温度は 130℃であった。

使用した有機化合物（b）については表2にまとめた。

無機多孔質体（c）としては、以下の日本国、富士シリシア化学株式会社製の多孔質性微粉末シリカを使用した。

C-1504： 商標「サイロスフェアC-1504」

（数平均粒子径：4.5 μm 、比表面積：520 m^2/g 、平均細孔径：12 nm、細孔容積：1.5 ml/g 、灼熱減量：2.5 wt%、吸油量：290 $\text{ml}/100\text{g}$ 、多孔度：780、粒子径分布における標準偏差：1.2 μm （数平均粒子径の27%）、真球度：走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ほぼ全ての粒子の真球度が0.9以上）、及び

C-450： 商標「サイリシア450」

（数平均粒子径：8.0 μm 、比表面積：300 m^2/g 、平均細孔径：17 nm、細孔容積：1.25 ml/g 、灼熱減量：5.0 wt%、吸油量：200 $\text{ml}/100\text{g}$ 、多孔度：800、粒子径分布における標準偏差：4.0 μm （数平均粒子径の50%）、多孔質シリカではあるが無定形であり、球状シリカではない）。

また、米国、PPG Industries社製の無定形シリカを比較例で使用した。

HiSil928： 商標「HiSil928」

（数平均粒子径：13.7 μm 、比表面積：210 m^2/g 、平均細孔径：50 nm、吸油量：243 $\text{ml}/100\text{g}$ 、多孔度：950、粒子径分布における標準偏差：12 μm （数平

均粒子径の88%)、多孔質シリカではあるが無定形であり、球状シリカではなかった。)

(尚、数平均粒子径と吸油量はカタログに記載されていた値であるが、その他の物性は測定値である。多孔度は、密度を 2 g/cm^3 として算出した値である。)

得られた感光性樹脂組成物をPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム上に厚さ2.8mmのシート状に熱プレス機を用いて成形し、その表面に厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のPETカバーフィルムを被覆した。次に、日本国、旭化成株式会社製ALF型213E露光機と紫外線低圧水銀ランプ(日本国、東芝社製の「FLR20S・B-DU-37C/M」)(発光波長:350~400nm、ピーク波長:370nm)を用い、真空の条件下でレリーフ面 2000 mJ/cm^2 、バック面 1000 mJ/cm^2 の条件で露光し、印刷原版を作製した。

作製した印刷原版について、BASEL社製のレーザー彫刻機を用いてパターンの彫刻を行なった。その評価結果を表3に示す。

また、実施例1、2、4および比較例2においては、上記と同じ厚さ2.8mmの印刷原版を別途作製し、それをサンプルとしてテーパー磨耗試験を行った。その結果を表4にまとめた。

磨耗量は、球状シリカであるサイロスフェアーC-1504を用いた印刷原版のほうが、不定形シリカであるサイリシア450あるいはHiSi1928を用いた印刷原版よりも少なかった。

更に実施例2と4および比較例2の感光性樹脂組成物については、上記と同じ厚さ2.8mmの印刷原版を別途作製し、摩擦測定機（TR型：日本国、東洋精機製作所社製）を用いて、表面摩擦抵抗値 μ を測定した。実施例4の表面摩擦抵抗値 μ は、2.5であり、実施例2の値は3.2、比較例2の値は5.0であった。比較例2においては表面摩擦抵抗値 μ が4を超えていたので、印刷の欠陥が多発すると考えられる。

実施例1、2と4及び比較例1と2の感光性樹脂組成物について、ノッチ保持時間を測定した。実施例1のノッチ保持時間は65秒、実施例2のノッチ保持時間は40秒、実施例4のノッチ保持時間は60秒と良好であったが、比較例1及び2のノッチ保持時間は10秒未満であった。

実施例5

日本国、旭化成社製の液状感光性樹脂組成物（商標「APR、F320」）を厚さ2mmのシート状に成形し、実施例1と同じ方法で光硬化し、印刷原版のクッション層を形成した。このクッション層の上に実施例1で製造した感光性樹脂組成物を厚さ0.8mmに塗布し、実施例1と同様に露光工

程を実施し、多層印刷原版を作製した。クッション層のショアA硬度は55度であった。

炭酸ガスレーザーで彫刻後のカス残率は5.7wt%、彫刻後のカス拭き取り回数は3回以下、拭き取り後のレリーフ上のタックは83N/m、網点部の形状は円錐状で良好であった。

実施例6

非エラストマー系の熱可塑性樹脂であるポリスルホン樹脂（米国、Amoco Polymer社製、商標「Udel P-1700」）100重量部、実施例1と同じ有機化合物（b）50重量部、無機多孔質体（c）（日本国、富士シリシア化学社製、商標「サイロスフェアC-1504」）5重量部、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.6重量部、添加剤として2,6-ジ-tert-ブチルアセトフェノン0.5重量部、溶剤としてテトラヒドロフラン（THF）50重量部を、攪拌羽とモータ（商標：スリーワンモーター）を設けたセパラブルフラスコに加えて混合攪拌し、液状の感光性樹脂組成物を得た。

尚、使用したポリスルホン樹脂の数平均分子量は27,000であり、20℃において固体状であり、軟化温度は190℃であった

得られた液状感光性樹脂組成物を、プラズマ処理した厚さ

50 μm の全芳香族ポリアミドフィルム（日本国、旭化成社製、商標「アラミカ」）上に厚さ1.5 mmのシート状に成形した。液状感光性樹脂組成物中に溶剤としてTHFが存在しているため、1.5 mmのシート状に成形する際に、3回に分けて塗布し、樹脂組成物を塗布するたびに風乾し、次いで乾燥機を用いて乾燥することでTHFを完全に除去した。更に、日本国、旭化成社製ALF型213E露光機を用い、真空の条件下でレリーフ面2000 mJ/cm^2 、バック面1000 mJ/cm^2 の条件で10分間露光し、印刷原版を作製した。

レーザー彫刻後のカス残率は7.5 wt%、彫刻後のカス拭き取り回数は3回以下、拭き取り後のレリーフ上のタックは80 N/m 、網点部の形状は円錐状で良好であった。

実施例 7

非エラストマー系の熱可塑性樹脂であるポリスルホン樹脂（米国、Amoco Polymer社製、商標「Udel P-1700」）70重量部、溶剤可溶型ポリイミド樹脂（ $M_n=10$ 万）30重量部、実施例4と同じ有機化合物（b）50重量部、無機多孔質体（c）（日本国、富士シリシア化学社製、商標「サイロスフェアC-1504」）5重量部、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.6重量部、添加剤として2,6-ジ-*t*-ブチルアセ

トフェノン 0.5 重量部、溶剤として THF 50 重量部を混合攪拌して、液状の感光性樹脂組成物を得た。

得られた感光性樹脂組成物を用いて、実施例 6 と同様に印刷原版を作製した。レーザー彫刻後のカス残率は 7.5 wt %、彫刻後のカス拭き取り回数は 3 回以下、拭き取り後のレリーフ上のタックは 50 N/m、網点部の形状は円錐状で良好であった。

実施例 8

実施例 1 と同様に感光性樹脂組成物を製造し、それを用いて印刷原版を製造した。製造した印刷原版をレーザー彫刻する間には、印刷原版表面を赤外線ヒーターにより 120℃に加熱した。

走査型電子顕微鏡を用いて網点部を観察した所、パターンエッジ部に融着して除去できない彫刻カスの除去性の実施例 1 と比べて良好であり、印刷原版を加熱したもののの方がより好ましい結果が得られた。

比較例 3

有機多孔質球状微粒子を無機多孔質体 (c) の代わりに使用する以外は、実施例 1 と同様に感光性樹脂組成物及び印刷原版を作製した。有機多孔質微粒子は架橋ポリスチレンからなり、数平均粒子径：8 μm 、比表面積：200 m^2/g 、

平均細孔径：50 nmの微粒子であった。また、粒子形状を走査型電子顕微鏡で観察した結果、ほぼ全ての粒子について球状であった。

レーザー彫刻後には、粘稠性液状カスが多量に発生し、カス拭き取り回数は30回を越えて必要であった。これは、有機多孔質微粒子がレーザー光照射により溶融・分解し、多孔質性を保持できなかったためと考えられる。

比較例 4

無孔質体であるアルミノシリケート（日本国、水澤化学社製、商標「シルトンAMT25」）を無機多孔質体（c）の代わりに使用する以外は、実施例1と同様に感光性樹脂組成物及び印刷原版を作製した。用いた無孔質体は平均粒子径：2.9 μm 、細孔容積：0.006 ml/g、比表面積：2.3 m^2/g 、吸油量：40 ml/100 gであった。多孔度は、密度を2 g/cm³として、2.2であった。粒子径分布における標準偏差は1.5 μm （数平均粒子径の52%）であった。また、粒子形状を走査型電子顕微鏡で観察した結果、ほぼ全ての粒子について立方体であった。

レーザー彫刻後には粘稠性液状カスが多量に発生し、カス拭き取り回数は10回を越えて必要であった。網点部の形状は円錐状で良好であり、拭き取り後のレリーフ上のタックは350 N/mであった。また、テーパー摩擦試験において測

定した磨耗量は80mgだった。

比較例 5

無孔質体であるソジウムカルシウムアルミノシリケート（日本国、水澤化学社製、商標「シルトンJC50」）を無機多孔質体（c）の代わりに使用する以外は、実施例1と同様に感光性樹脂組成物及び印刷原版を作製した。用いた無孔質体は平均粒子径：5.0 μm 、細孔容積：0.02 ml/g、比表面積：6.7 m^2/g 、吸油量：45 ml/100gであった。多孔度は、密度を2 g/cm^3 として、11であった。粒子径分布における標準偏差は2.3 μm （数平均粒子径の46%）であった。また、粒子形状を走査型電子顕微鏡で観察した結果、90%以上の粒子について真球度が0.9以上であった。

レーザー彫刻後には粘稠性液状カスが多量に発生し、カス拭き取り回数は10回を越えて必要であった。網点部の形状は、円錐状で良好であり、拭き取り後のレリーフ上のタックは280 N/mであった。また、テーパー摩擦試験において測定した磨耗量は75mgだった。

表 1

	樹脂 (a) 種類 配合量*1	有機化合物 (b) *2 種類 配合量*1	無機多孔質体 (c) 種類 配合量*1	重合開始剤*3 種類 配合量*1	その他の添加剤*4 種類 配合量*1
実施例 1	SBS 100	BZMA 25 CHMA 19 BDEGMA 6	C-1504	DMPAP 0.6	BHT 0.5
比較例 1	SBS 100	同上	なし	同上	同上
実施例 2	SBS 100	同上	C-450	同上	同上
実施例 3	SBS 100	LMA 6 PPMA 15 DEEHEA 25 TEGDMA 2 TMPTMA 2	C-1504	同上	同上
実施例 4	SBS 100	BZMA 5 CHMA 19 BDEGMA 6	C1504	同上	BHT 0.5 LB 5
比較例 2	SBS 100	同上	HiSi1928	同上	同上

*1: 表中の配合量の単位は重量部である。

*2: 実施例及び比較例で用いた有機化合物 (b) の内、脂環式官能基及び芳香族官能基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物は、BZMA、CHMAおよびPEMAである。

*3: DMPAPは2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンである。

*4: BHTは2, 6-ジ-tert-ブチルアセトフェノンであり、LBはラウリン酸-n-ブチルである。

表 2

表 1 で使用 した略語	名称	数平均分子量* ¹	1 分子あたり の重合性不飽 和基の数* ²
LMA	ラウリルメタクリレート	254	1
PPMA	ポリプロピレングリコールモノ メタクリレート	400	1
DEEHEA	ジエチレングリコール-2-エ チルヘキシルメタクリレート	286	1
TEGDMA	テトラエチレングリコールジメ タクリレート	330	2
TMPTMA	トリメチロールプロパントリメ タクリレート	339	3
BZMA	ベンジルメタクリレート	176	1
CHMA	シクロヘキシルメタクリレート	167	1
BDEGMA	ブトキシジエチレングリコール メタクリレート	230	1
PEMA	フェノキシエチルメタクリレー ト	206	1

*¹ : 有機化合物 (b) の分子量を GPC 法で分析した結果、多分散度が 1.1 未満の単一ピークを示したので、数平均分子量は、質量分析法で求めた。

*² : NMR を用いて評価した値である。

表 3

	彫刻後のカス残率 (w t %)	彫刻後のカス拭き 取り回数 (エタノール付き B E M C O T)	拭き取り後のレリ ーフ上のタック (N / m)	網点部の形状
実施例 1	8 . 0	≤ 3	5 5	円錐状で良好
比較例 1	1 2 . 5	$3 0 <$	1 8 0	部分的に崩れ て若干不鮮明
実施例 2	7 . 0	≤ 3	8 5	円錐状で良好
実施例 3	9 . 5	≤ 3	8 8	円錐状で良好
実施例 4	8 . 0	≤ 3	1 1 0	円錐状で良好
比較例 2	1 4 . 0	8	1 6 0	円錐状で良好 だが、稀に粒 子が露出して いる部分あり

表 4

	磨耗量 (m g)
実施例 1	7 2
実施例 2	9 2
実施例 4	6 5
比較例 2	1 6 0

産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物を用いて印刷原版を作製すると、直接レーザー彫刻してレリーフ画像を制作した際のカスの発生が抑制され、発生したカスの除去が容易となる。また、レーザー彫刻によって得られた印刷版においては、彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さく、耐摩耗性に優れ、印刷時の紙紛等の付着や印刷の欠陥が少ない。このようなレーザー彫刻印刷版は、印刷版用レリーフ画像の他に、スタンプ・印章、エンボス加工用のデザインロール、電子部品、光学部品あるいはディスプレイ関連部品作製に用いられる抵抗体、導電体、半導体（有機半導体を含む）ペーストあるいはインクのパターニング用レリーフ画像、窯業製品の型材用レリーフ画像、広告・表示板などのディスプレイ用レリーフ画像、各種成型品の原型・母型など各種の用途に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. (a) 数平均分子量が5,000～300,000であり、20℃において固体状の樹脂100重量部と、

(b) 数平均分子量が5,000未満であり、1分子に少なくとも1つの重合性不飽和基を有する有機化合物5～200重量部と、

(c) 平均細孔径が1nm～1,000nmであり、細孔容積が0.1ml/g～10ml/gであり、且つ数平均粒子径が10μm以下であることを特徴とする無機多孔質体1～100重量部

を包含するレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

2. 無機多孔質体(c)の比表面積が10m²/g～1,500m²/gであり、且つ吸油量が10ml/100g～2,000ml/100gであることを特徴とする、請求項1に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

3. 樹脂(a)の少なくとも30wt%が、軟化温度が500℃以下の熱可塑性樹脂及び溶剤可溶性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

4. 有機化合物 (b) の少なくとも 20 wt % が脂環式官能基及び芳香族官能基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の官能基を有する化合物であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

5. 無機多孔質体 (c) が球状粒子又は正多面体状粒子であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

6. 無機多孔質体 (c) の少なくとも 70 % が球状粒子であり、該球状粒子の真球度は 0.5～1 であることを特徴とする、請求項 5 に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

7. 無機多孔質体 (c) が正多面体状粒子であり、該正多面体状粒子が入る最小球の径 D_3 と該正多面体状粒子内に入る最大球の径 D_4 との比である D_3/D_4 値が 1～3 であることを特徴とする、請求項 5 に記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

8. 凸版印刷原版用であることを特徴とする、請求項 1～7

のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物。

9. 請求項1～8のいずれかに記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、そして

成形した感光性樹脂組成物を光または電子線の照射により架橋硬化せしめる

ことを包含する方法によって得られるレーザー彫刻可能な印刷原版。

10. 印刷原版層及びその下に設けられた少なくとも1層のエラストマー層を包含するレーザー彫刻可能な多層印刷原版であって、該印刷原版層は請求項9に記載の印刷原版からなり、該エラストマー層のショアA硬度は20～70であるレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

11. 該エラストマー層が、20℃で液状の樹脂を光で硬化して形成されることを特徴とする、請求項10に記載のレーザー彫刻可能な多層印刷原版。

12. (i) 支持体上に請求項1～8のいずれかに記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形してなる感光性樹脂組成物層を形成し、

(ii) 該感光性樹脂組成物層を光または電子線の照射により架橋硬化せしめ、感光性樹脂硬化物層とし、そして

(iii) レーザー光の照射によって該感光性樹脂硬化物層の一部を溶融し、該感光性樹脂硬化物層の溶融した部分を除去して凹パターンを形成する

ことを包含する、レーザー彫刻印刷版の製造方法。

13. 該感光性樹脂硬化物層の一部を加熱しながらレーザー光を照射することを特徴とする、請求項12に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B41N1/12, G03F7/00, G03F7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ B41N1/12, G03F7/00, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-155418 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 June, 2000 (06.06.00), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 11-338139 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 December, 1999 (10.12.99), Full text (Family: none)	1-13
A	EP 1215044 A (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND CO.), 19 June, 2002 (19.06.02), Full text & JP 2002-244289 A	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 July, 2003 (17.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B41N1/12, G03F7/00, G03F7/004		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B41N1/12, G03F7/00, G03F7/004		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP2000-155418A (旭化成工業株式会社) 2000.06.06, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP11-338139A (東洋紡績株式会社) 1999.12.10, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	EP1215044A (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2002.06.19, 全文 & JP2002-244289A	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.07.03		国際調査報告の発送日 29.07.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中澤 俊彦 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3261